

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-017074**

(43)Date of publication of application : **18.01.2000**

(51)Int.Cl. **C08G 77/06**
// **C08L 83/04**

(21)Application number : **10-268084**

(71)Applicant : **UBE NITTO KASEI CO LTD**

(22)Date of filing : **22.09.1998**

(72)Inventor : **KOIKE TADASHI**
OKAMOTO NAOKI
ADACHI TATSUHIKO

(30)Priority

Priority number : **10118274** Priority date : **28.04.1998** Priority country : **JP**

(54) PREPARATION OF POLYORGANOSILOXANE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain a particle having a suitable particle size as a spacer for a liquid crystal display device by forming a seed particle by hydrolysis and condensation of a specific silicon compound under a specific pH condition and adding the silicon compound to the seed particle liquid thereby enlarging the seed particle.

SOLUTION: In preparing a polyorganosiloxane particle by hydrolysis and condensation of a silicon compound of the formula, a pH of the reaction liquid is adjusted to 9.7-11.7 when the reaction starts and the silicon compound is added to be hydrolyzed in an amount such that the pH is lowered by 0.7-1.5 to reach in the range of 8.2-11.0 when the reaction is finished thereby forming a seed particle, then the reaction liquid is diluted to give a seed particle liquid, to which is added the silicon compound of the formula to enlarge the seed particle, the enlargement operation being carried out at least once. In the formula, R¹ is a [(meth)acryloyloxy group or group]-containing 1-20C alkyl, a 6-20C aryl or a 7-20C aralkyl; R² is a 1-6C alkyl; and (n) is 1-3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula (I)

$R_1nSi(OR_2)_{4-n} \dots$ (I)

the inside of a formula, and R_1 -- a non-adding water resolvability machine -- it is -- the alkyl group of carbon numbers 1-20 -- The alkyl group of the carbon numbers 1-20 which have a (meth)acryloyloxy machine or an epoxy group. The ARUKENIRU machine of carbon numbers 2-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl machine of carbon numbers 7-20, the case where R_2 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, n shows the integer of 1-3, and there is two or more R_1 -- every -- when you may differ even if R_1 is mutually the same, and there is two or more OR_2 , even if each OR_2 is mutually the same, it may differ. So that pH of the reaction mixture at the time of (A) reaction start may be adjusted to 9.7-11.7 and this pH may fall 0.7-1.5 times in making the silicon compound expressed hydrolyze and condense and manufacturing a polyorganosiloxane particle. After setting up the amount of silicon compounds, performing the adding-water decomposition reaction in addition and pH at the time of a reaction end making a seed particle generate in 8.2-11.0. In the seed particle liquid manufacture process which dilutes this reaction mixture and is made with seed particle liquid, and the seed particle liquid obtained at this (B) (A) process. The manufacture method of the polyorganosiloxane particle characterized by giving the seed particle growth process of performing operation of adding the silicon compound expressed with the above-mentioned general formula (I), and growing up a seed particle, once or more.

[Claim 2] (B) The method according to claim 1 of starting it, after adjusting the growth reaction of the seed particle in a process to pH 8.0 to 10.8 range.

[Claim 3] It is relational expression (II) about the last particle diameter R after growth (micrometer).

$R = r [K (M \cdot m) - 1] \text{ One third } \dots$ (II)

[, however r are the concentration (% of the weight) of the silicon compound with which a seed particle diameter (micrometer) and K are used for the dilution scale factor of a seed particle, and M and m are used at the (B) process and the (A) process, respectively.] The method according to claim 1 or 2 of boiling, and following and controlling.

[Claim 4] (A) The method according to claim 1, 2, or 3 of adding a Nonion nature surfactant in a process, in case a seed particle is made to generate.

[Claim 5] The way according to claim 4 a Nonion nature surfactant is the thing of the HLB values (hydrophilic lipophilic property balance value) 8-20.

[Claim 6] It is relational expression (III) about the last particle diameter R after growth (micrometer).

$R = C \{ [K (M \cdot m) - 1] \cdot x \} \text{ One third } \dots$ (III)

It is the constant as which [, however x are determined by the Nonion nature surfactant concentration (% of the weight) of a seed particle generate time, and C is determined by the reaction condition of a seed particle generate time, and K , M , and m are as having defined by relational expression (II).] The method according to claim 4 or 5 of boiling, and following and controlling.

[Claim 7] A method given in the claim 1 whose silicon compounds expressed with a general formula (I) are methyl trimetoxysilane and or vinyltrimetoxysilane, or any 1 term of 6.

[Claim 8] Hydrolysis, the manufacture method according to claim 1 to 7 of performing baking processing about the particle obtained after condensation.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the method of being a particle size (about 4-10 micrometers) suitable as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc., and manufacturing efficiently the polyorganosiloxane particle of mono dispersion [particle size distribution] in more detail so that the thing of a desired particle size may be obtained, about improvement of the manufacture method of a polyorganosiloxane particle.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although it is known conventionally that a mono dispersion-like silica particle (it may only be hereafter called a mono dispersion silica particle) has a useful particle size distribution as various fillers, a ceramic raw material, etc., recently the use as a spacer of a liquid crystal display especially attracts attention, and it is beginning to be used.

[0003] The particle of a glass fiber chip or synthetic resin has been conventionally used for the spacer of a liquid crystal display. However, although the glass fiber chip is excellent in the diameter precision of a fiber, its dispersion is large to the length, and a thing long to remainder has a possibility of it being viewed and falling quality of image, and has a possibility of damaging the orientation film fabricated on the substrate, a protective coat, a light filter, or electric element since the edge is sharp. Moreover, since particle-size precision is inferior, the particle of synthetic resin cannot fill the performance demanded as a spacer for liquid crystal displays. Therefore, when a more advanced gap precision is required, particle-size precision is good and a thing without a possibility of damaging electric element, such as an orientation film formed on the substrate in the globular form, and a protective coat, a light filter or an ITO electric conduction film, is required.

[0004] As what fills these demands, the silica particle obtained hydrolysis and by carrying out a polycondensation in the silicon alkoxide is proposed, (2) particle-size precision with little [this silica particle has high (1) purity, and] influence on the liquid crystal by the elution component -- good -- lower -- (3) which can make valve flow coefficient value (coefficient of variation) acquired by formula $\text{valve flow coefficient}(\%) = \frac{\text{the standard deviation (micrometer) of the diameter of a particle}}{\text{mean-particle-diameter (micrometer)}} \times 100$ 10% or less -- since it can be made an almost perfect true sphere It has an advantage, like there is no possibility of damaging electric element, such as an orientation film formed on the substrate, and a protective coat, a light filter or an ITO electric conduction film, etc.

[0005] Since the silica particle obtained according to hydrolysis and the polycondensation of a silicon alkoxide has the above advantages, many manufacture methods are proposed until now. For example, the method of making it react, holding a two-layer state without mixing the partially aromatic solvent solution of the solution or the water, and the organic solvent containing methyl trialkoxysilane, its partial hydrolysis condensate, ammonia, or an amine on substance as the manufacture method of spherical poly methyl silsesquioxane is proposed (JP,4-70335,B).

[0006] However, in this method, although the particle size of the poly methyl silsesquioxane particle to generate is controlled by the ammonia in the lower layer at the time of preparation, or concentration of an amine, it has the problem that the path of the particle finally obtained does not turn into the target particle size even if it is easy to produce variation in eye an indefinite hatchet and a generating particle nuclear number and generation of a nuclear particle reacts on reaction-of-identity conditions. For example, when manufacture is performed 10 times on the same conditions, about (about **2.0 micrometers) 40% of variation arises to the target particle size, in order to obtain the particle whose mean particle diameter is 5 micrometers. Thus, if a desired particle size is not obtained, the problem of being hard to use it for the spacer for liquid crystal displays as which the particle-size precision is required strictly will arise.

[0007] Then, this invention persons repeated research about the method of manufacturing efficiently the polyorganosiloxane particle of mono dispersion [particle size distribution] so that the thing of a desired particle size may be obtained, found out the method of making the alkoxysilane which has a non-adding water resolvability machine under existence of a Nonion nature surfactant hydrolyzing and condensing previously, and applied for the patent (Japanese Patent Application No. No. 234859 [nine to]).

[0008] When according to this method manufacture of a polyorganosiloxane particle is repeated and is performed, the variation over the target particle size is 10% or less, and compared with the method of given [aforementioned] in JP,4-70335,B, the precision of particle-size control is improving sharply and is a desirable method. By the way, in recently, obtaining the polyorganosiloxane particle of a particle size (about 4-10 micrometers) suitable as a spacer use for liquid crystal displays with a sufficient particle-size precision is called for.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is the basis of such a situation, and it has a particle size (about 4-10 micrometers) suitable as a spacer for liquid crystal displays especially, and it offers the method of manufacturing efficiently the polyorganosiloxane particle of mono dispersion [particle size distribution] so that the thing of a desired particle size may be obtained.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain the aforementioned purpose, as a result of repeating research wholeheartedly, the silicon compound which the non-adding water resolvability machine and the alkoxy group of adding-water resolvability combined with the silicon atom In case it is made to hydrolyze and condense in the water solution of ammonia or an amine, a adding-water decomposition reaction the specific first stage pH And by performing operation of diluting this, adding the above-mentioned silicon compound subsequently to this diluted solution, and growing up a seed particle, once or more, after carrying out until it became a value with the degree of fall of pH, and making a seed particle generate It finds out that the purpose can be attained and came to complete this invention based on this knowledge.

[0011] That is, this invention is a general formula (I).

$R_1nSi(OR_2)_{4-n} \dots (I)$

the inside of a formula, and R1 -- a non-adding water resolvability machine -- it is -- the alkyl group of carbon numbers 1-20 -- The alkyl group of the carbon numbers 1-20 which have a (meth)acryloyloxy machine or an epoxy group. The ARUKENIRU machine of carbon numbers 2-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl machine of carbon numbers 7-20, the case where R2 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, n shows the integer of 1-3, and there is two or more R1 -- every -- when you may differ even if R1 is mutually the same, and there is two or more OR2, even if each OR2 is mutually the same, it may differ So that pH of the reaction mixture at the time of (A) reaction start may be adjusted to 9.7-11.7 and this pH may fall 0.7-1.5 times in making the silicon compound expressed hydrolyze and condense and manufacturing a polyorganosiloxane particle After setting up the amount of silicon compounds, performing the adding-water decomposition reaction in addition and pH at the time of a reaction end making a seed particle generate in 8.2-11.0. In the seed particle liquid manufacture process which dilutes this reaction mixture and is made with seed particle liquid, and the seed particle liquid obtained at this (B) (A) process The manufacture method of the polyorganosiloxane particle characterized by giving the seed particle growth process of performing operation of adding the silicon compound expressed with the above-mentioned general formula (I), and growing up a seed particle, once or more is offered.

[0012] Moreover, it sets to the above-mentioned manufacture method, and the desirable mode for carrying out this invention is relational expression (II) about the last particle diameter R after growth (micrometer).

$R=r[K(Mm)^{-1}]^{\frac{1}{3}} \dots (II)$

[, however r are the concentration (% of the weight) of the silicon compound with which a seed particle diameter (micrometer) and K are used for the dilution scale factor of a seed particle, and M and m are used at the (B) process and the (A) process, respectively.] It is it being alike, and following and controlling.

[0013] In the (A) process, in case a seed particle is made to generate, an HLB value adds the Nonion nature surfactant of 8-20 preferably, and especially a desirable mode is relational expression (III) about the last particle diameter R after growth (micrometer).

$R=C[\frac{1}{3}K(Mm)^{-1}]^{\frac{1}{3}}x \dots (III)$

It is the constant as which [, however x are determined by the Nonion nature surfactant concentration (% of the weight) of a seed particle generate time, and C is determined by the reaction condition of a seed particle generate time, and K, M, and m are as having defined by relational expression (II).] It is it being alike, and following and controlling.

[0014] Moreover, other desirable modes for carrying out this invention are performing baking processing about the particle obtained after hydrolysis and condensation.

[0015]

[Embodiments of the Invention] It sets to the method of this invention and is a general formula (I) as a raw material.

$R_1nSi(OR_2)_{4-n} \dots (I)$

It comes out and the silicon compound expressed is used.

[0016] In the above-mentioned general formula (I), R1 shows the alkyl group of the carbon numbers 1-20 which have the alkyl group, (meth)acryloyloxy machine, or epoxy group of carbon numbers 1-20, the alkenyl machine of carbon numbers 2-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl machine of carbon numbers 7-20. Here, as an alkyl group of carbon numbers 1-20, the thing of carbon numbers 1-10 may be desirable, and this alkyl group may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. As an example of this alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, an isobutyl machine, a sec-butyl, a tert-butyl, a pentyl machine, a hexyl machine, an octyl machine, a cyclopentyl group, a cyclohexyl machine, etc. are mentioned. As an alkyl group of the carbon numbers 1-20 which have a (meth)acryloyloxy machine or an epoxy group, the alkyl group of the carbon numbers 1-10 which have the above-mentioned substituent may be desirable, and this alkyl group may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. As an example of the alkyl group which has this substituent, gamma-acryloyloxypropyl machine, gamma-methacryloyloxypropyl machine, gamma-glycidoxy propyl-group, 3, and 4-epoxycyclohexyl machine etc. is mentioned. As an alkenyl machine of carbon numbers 2-20, the alkenyl machine of carbon numbers 2-10 may be desirable, and this alkenyl machine may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. As an example of this alkenyl machine, a vinyl group, an allyl group, a butenyl group, a hexenyl machine, an octenyl group, etc. are mentioned. As

an aryl group of carbon numbers 6-20, the thing of carbon numbers 6-10 is desirable, for example, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a naphthyl group, etc. are mentioned. As an aralkyl machine of carbon numbers 7-20, the thing of carbon numbers 7-10 is desirable, for example, a benzyl, a phenethyl machine, a phenylpropyl machine, a naphthyl methyl group, etc. are mentioned.

[0017] On the other hand, R2 is the alkyl group of carbon numbers 1-6, you may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any, and a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, an isobutyl machine, a sec-butyl, a tert-butyl, a pentyl machine, a hexyl machine, a cyclopentyl group, a cyclohexyl machine, etc. are mentioned as the example, the case where n is the integer of 1-3 and there is two or more R1 -- every -- R1 may be mutually the same, when you may differ and there is two or more OR2, each OR2 may be mutually the same, and you may differ

[0018] As an example of a silicon compound expressed with the aforementioned general formula (I) Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, MECHIRUTORI propoxysilane, A methyl triisopropoxy silane, ethyl trimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, Propyl triethoxysilane, butyltrimethoxysilane, phenyl trimethoxysilane, Phenyl triethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, Gamma-glycidoxypopyltrimethoxysilane, gamma-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, dimethyl dimethoxysilane, methylphenyl dimethoxysilane, etc. are mentioned. In these, especially methyl trimethoxysilane and vinyltrimethoxysilane are suitable. In this invention, one sort of silicon compounds expressed with the aforementioned general formula (I) may be used as a raw material, and you may use combining two or more sorts.

[0019] The method of this invention consists of a (A) seed particle liquid manufacture process and a (B) seed particle growth process.

[0020] (A) Set up the amount of silicon compounds expressed with the aforementioned general formula (I), perform a adding-water decomposition reaction, and pH after a reaction end makes a seed particle generate in 8.2-11.0 so that seed particle ***** may adjust pH of the reaction mixture at the time of a reaction start to 9.7-11.7 in this (A) process and pH may fall 0.7-1.5 times. Thereby, the degree of condensation of the generated seed particle serves as the desirable range of desired automatically. Since a seed particle advances with absorption of the hydrolysis condensate of a raw material, if the growth reaction of the seed particle in the following process [(B) Process] has the too high degree of condensation of a seed particle, absorption of the hydrolysis condensate of a raw material will stop being able to happen easily, a deposit into the system of reaction of this hydrolysis condensate will occur, and it will become with the cause of particle generating of those other than a seed particle. Furthermore, if the degree of condensation increases, hydrophobing on the front face of a particle will progress, and it will become the cause of the maldistribution of a particle. Moreover, when the degree of condensation is too low, during growth of a seed particle, coalescence-ization of particles takes place and particle size distribution become bad. Next, after doing in this way and making a seed particle generate, this reaction mixture is diluted with an aqueous medium so that a dilution scale factor may become about 2 to 200 times, and seed particle liquid is prepared. At this time, when the direction diluted without newly adding a catalyst component does not generate a new nuclear particle in the growth reaction shown below, it is desirable. In addition, Above pH is all a value in 30 degrees C.

[0021] In this process, in order to understand the silicon compound expressed with the aforementioned general formula (I) an added water part and to make a seed particle generate, the method of hydrolyzing this silicon compound and making it condense is usually used for the bottom of existence of ammonia and or an amine aqueous solution. Under the present circumstances, ammonia and the amine which are used are the catalyst of the hydrolysis and the condensation reaction of this silicon compound. Here, as an amine, monomethylamine, a dimethylamine, a monoethyl amine, a diethylamine, ethylenediamine, etc. can be mentioned preferably, for example. Although this ammonia and amine may be used independently and you may use combining two or more sorts, there is little toxicity, removal is easy, and since it is cheap, ammonia is suitable.

[0022] Moreover, as ammonia and or an amine aqueous solution, the solution which dissolved ammonia and or the amine in the partially aromatic solvent of water or water, and the water miscibility organic solvent is mentioned. Here, as an example of the water miscibility organic solvent, ketones, such as lower alcohols, such as a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, and an acetone, are mentioned. These may be independently mixed with water and may be mixed with water combining two or more sorts.

[0023] this invention -- setting -- the amount of this ammonia and amine used -- pH (first stage pH) of the water layer at the time of a reaction start -- 9.7-11.7 -- it is selected so that it may become the range of 9.7-11.2 preferably. If the first stage pH deviates from the above-mentioned range, the purpose of this invention will not fully be reached. Although there is especially no limit as a reaction form in this (A) process and both mixed homogeneous reaction and a two-layer system reaction can be used, the particle which was excellent in particle-size precision with small valve flow coefficient value is obtained upwards, and the two-layer system is more advantageous.

[0024] while mixing and agitating the silicon compound expressed with the aforementioned general formula (I), and ammonia and or an amine content aqueous solution in the above-mentioned mixed homogeneous reaction -- a mixed homogeneous system -- the first stages 9.7-pH 11.7 -- it is 9.7-11.2 preferably, and a adding-water decomposition reaction is carried out until PH falls 0.7-1.5 times, and pH at the time of a reaction end makes a seed particle generate in 8.2-11.0. Although the reaction temperature in this case is influenced by the kind of silicon compound of a raw material etc., generally it is chosen in 0-50 degrees C.

[0025] On the other hand, in a two-layer system reaction, that whose specific gravity (23 degrees C) of the independent object expressed with the aforementioned general formula (I) or mixture is one or less as a silicon compound of a raw material is

used, first -- while holding a two-layer state, without mixing this silicon compound with ammonia and or an amine content aqueous solution on parenchyma -- the first stages 9.7-pH 11.7 -- it is 9.7-11.2 preferably, and a adding-water decomposition reaction is carried out by the interface until pH falls 0.7-1.5 times

[0026] In this reaction, it is required to agitate quietly so that a two-layer state may be held, without mixing a silicon compound, and ammonia and an amine solution layer on parenchyma. Thereby, the upper silicon compound is understood an added water part, and a seed particle generates [pH at the time of a reaction end] in 8.2-11.0. Although the reaction temperature in this case is influenced by the kind of silicon compound of a raw material etc., generally it is chosen in 0-50 degrees C.

[0027] Thus, by the reaction of a mixed homogeneous system or a two-layer system, after making a seed particle generate, a dilution scale factor is desirable, reaction mixture is diluted with an aqueous medium so that it may increase 5 to 100 times more preferably two to 200 times, and seed particle liquid is prepared. Under the present circumstances, as an aqueous medium used for dilution, although the partially aromatic solvent of water or water, and the water miscibility organic solvent is used, it is desirable to use the same thing as what was used as a reaction medium in the aforementioned adding-water decomposition reaction.

[0028] In this invention, in this (A) process, in case the silicon compound expressed with the aforementioned general formula (I) is made to hydrolyze and condense and a seed particle is made to generate, it is desirable to make it hydrolyze and condense under existence of the ammonia containing a Nonion nature surfactant and or an amine aqueous solution.

[0029] Thus, by making a Nonion nature surfactant contain, it is relational expression (IV) about the particle size r of a seed particle (micrometer).

$r = C \cdot x^{-1/3} \dots (IV)$

It becomes possible to be alike and to control therefore, x is the concentration (% of the weight) of the Nonion nature surfactant in this aqueous solution here. Moreover, C is a constant and is determined by the kinds (for example, HLB value etc.) and reaction conditions of the Nonion nature surfactant to be used (for example, concentration, pH, etc. of the ammonia in this aqueous solution, and or an amine).

[0030] It asks for this C beforehand and it should just determine the value (Nonion nature surfactant concentration in an aqueous solution) of x from a desired particle size and the desired C value of a seed particle in manufacture of an actual seed particle by preliminary experiment based on the aforementioned relational expression (IV). As this x , although based also on the kind of Nonion nature surfactant, generally it is chosen in 10-5 to 5x10 to 2% of the weight of the range. It is a book when this surfactant concentration deviates from the above-mentioned range.

[0031] In this invention, what has an HLB value in the range of 8-20 is preferably used as this Nonion nature surfactant. This HLB is an index showing the balance of a hydrophilic property and lipophilic property, and its lipophilic property is so high that the value is small. At that by which an HLB value deviates from the above-mentioned range, it is a book. In order to more often demonstrate the effect of this invention, especially the thing that has an HLB value in the range of 10-17 is desirable.

[0032] That what is necessary is just what has an HLB value in the above-mentioned range as this Nonion nature surfactant It is not restricted especially. For example, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, The polyoxyethylene sterol ether, a polyoxyethylene lanolin derivative, The ethyleneoxide derivative of an alkylphenol formalin condensate, a polyoxyethylene polyoxypropylene blockpolymer, Ether type Nonion nature surfactants, such as polyoxyethylene polyoxypropylene alkyl ether, Polyoxyethylene glycerine fatty acid ester, the polyoxyethylene castor oil, and hydrogenated castor oil, Ether ester type Nonion nature surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester and polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, Polyethylene glycol fatty acid ester, polyglyceryl fatty acid ester, A sorbitan fatty acid ester, propylene glycol fatty acid ester, Although nitrogen-containing mold Nonion nature surfactants, such as ester type Nonion nature surfactants, such as sucrose fatty acid ester, polyoxyethylene fatty acid amide, polyoxyethylene alkylamine, and an alkylamine oxide, etc. are mentioned An ether type is desirable in these and especially polyoxyethylene alkyl phenyl ether is suitable. These Nonion nature surfactants may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0033] (B) This (B) process is a process which performs operation of adding the silicon compound expressed with the aforementioned general formula (I) by the seed particle liquid obtained at the above-mentioned (A) process, and growing up a seed particle, once or more like seed particle *****. As a reaction form in this process, there is especially no limit and both mixed homogeneous reaction and a two-layer system reaction can use it like the aforementioned (A) process. In mixed homogeneous reaction, adding and agitating the silicon compound expressed with a general formula (I) by the seed particle liquid obtained at the above-mentioned (A) process, it is made to react by the mixed homogeneous system, and a seed particle is grown up. Although the reaction temperature in this case is influenced by the kind of silicon compound of a raw material etc., generally it is chosen in 0-50 degrees C. A halt of a reaction can be performed by adding ammonia and or an amine to the system of reaction.

[0034] Since the proper addition time of this ammonia and amine is influenced by the kind of raw material, reaction temperature, pH, etc., it is desirable to investigate the relation between the kind of raw material, reaction temperature, pH, etc. and proper addition time in preliminary experiment, and to add ammonia and an amine beforehand, at proper time using this. On the other hand, in a two-layer system reaction, that whose specific gravity (23 degrees C) of the independent object expressed with the aforementioned general formula (I) or mixture is one or less is used like the two-layer system reaction of the (A) process as a silicon compound of a raw material.

[0035] At this two-layer system reaction, it is required for a silicon compound and seed particle liquid to agitate quietly, without mixing on substance, so that a two-layer state may be held. By this, the upper silicon compound is understood an

added water part, and shifts to a lower layer, and a seed particle grows there. Although the reaction temperature in this case is influenced by the kind of silicon compound of a raw material etc., generally it is chosen in 0-50 degrees C. In this two-layer system reaction, after the upper layer disappears, it is advantageous to add ammonia and or an amine to the system of reaction, and to stop a reaction.

[0036] It is relational expression (II) about the particle diameter R of the polyorganosiloxane particle finally after growth obtained in the two-layer system reaction in the method of such this invention (micrometer).

$R = r [K (M/m) - 1] \text{ One third ... (II)}$

[, however r are the concentration (% of the weight) of the silicon compound with which a seed particle diameter (micrometer) and K are used for the dilution scale factor of a seed particle, and M and m are used at the (B) process and the (A) process, respectively.] Since it can be alike and can follow and control, the polyorganosiloxane particle which has a desired particle size can be manufactured very easily. That is, the particle diameter after growth is determined by the concentration of the silicon compound used at the particle size of the seed particle in the seed particle liquid obtained at the (A) process, the dilution scale factor of a seed particle, the (A) process, and the (B) process.

[0037] Especially, when a Nonion nature surfactant is used in generation of the seed particle in the (A) process, the particle size of a seed particle is decided by the concentration x (% of the weight) of a Nonion nature surfactant according to relational expression (IV), as described above. Therefore, the particle size R of the polyorganosiloxane particle after growth finally obtained (micrometer) is relational expression (III).

$R = C \{ [K(M/m) - 1] \cdot x \} \text{ One third ... (III)}$

[, however C are constants determined by the reaction condition of a seed particle generate time, and K, M, m, and x are as having given the definition above.] It can be alike, can follow and control and is advantageous. That is, if it is beforehand asked to have described the constant C above by preliminary experiment, even if it does not measure purposely the particle size of the seed particle obtained at the (A) process, the particle size of the polyorganosiloxane particle after growth is controllable.

[0038] In addition, when the range of pH in the above-mentioned (A) process uses a catalyst with small ionization degree, such as ammonia, also in 30 degrees C, it is desirable to adjust to optimal pH by reaction temperature with temperature, since pH changes and the range of pH suitable for the growth reaction in this (B) process also changes according to the change also by the same catalyst concentration, although it is well-known. In 30 degrees C, pH 8.0-10.8 is desirable.

[0039] In this invention, after (B) process end, if required after fully washing the particle generated according to the conventional method, classification processing will be performed, a large drop child or the minimum particle is removed very much, and dryness processing is performed. Although there is especially no limit as a classification art, the wet-classification method for performing a classification using settling velocity changing with particle size is desirable. Dryness processing is usually performed at the temperature of the range of 100-200 degrees C. In this invention, condensation of a particle does not arise on substance in this dryness processing.

[0040] A polyorganosiloxane particle may carry out baking processing if needed, in order to obtain compressive strength required as a spacer for liquid crystal equipments. It is desirable to perform especially this baking processing at the temperature of the range of 300-800 degrees C the bottom of inert atmospheres, such as nitrogen, or into a vacuum 200-1000 degrees C. The grain child who compressive strength sufficient at less than 200 degrees C may not be obtained, and exceeds 1000 degrees C may become hard too much, and this temperature is not desirable. When processing at comparatively low temperature in the above-mentioned burning-temperature range when it has the organic machine which depends for on the kind of organic machine which constitutes a particle and which is easy to pyrolyze has the organic machine which is hard to pyrolyze desirably and on the contrary, as for selection of burning temperature, it is desirable to process at an elevated temperature by above-mentioned burning-temperature within the limits. Anyway, what is necessary is just to select the optimal conditions according to needed disruptive strength and elastic modulus. Moreover, although there is especially no limit about baking equipment and an electric furnace, rotary kiln, etc. can be used, calcinating in the rotary kiln which can stir a particle is advantageous.

[0041] 3-15 micrometers of mean particle diameters are usually 4-10 micrometers preferably, and the coefficient of variation (valve flow coefficient value) of particle size distribution is usually 2.5% or less, and the polyorganosiloxane particle obtained by the method of such this invention is a monodisperse particle of a true spherical. In addition, coefficient of variation (valve flow coefficient value) is called for by the lower formula.

valve flow coefficient value (%) = (standard deviation mean particle diameter of particle size) $\times 100$. [0042]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples. In addition, pH of an example and the example of comparison is a value in 30 degrees C.

[0043] Putting in 250ml of aqueous ammonia solutions adjusted to pH 10.9, and agitating this by about 60 rpm with magnetic churning equipment, methyl trimetoxysilane 25g was slowly added to the plastic envelope of 300ml of example 1(1) seed particle liquid manufacture processes, and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in it at the upper layer.

Subsequently, this was agitated until the upper layer disappeared completely at 30 degrees C, and the seed particle was made to generate. Under the present circumstances, pH of reaction mixture was 9.7. In order to measure the particle size of this seed particle, after having taken reaction mixture a little, adding aqueous ammonia 25% of the weight and riping, when particle-size measurement was performed by the Coulter counter, valve flow coefficient value was 2.0% in 2.43 micrometers of mean particle diameters. Seed particle liquid was prepared by diluting the above-mentioned reaction mixture so that it may become one 20 times the dilution scale factor of this with pure water, pH in this case was 9.5.

[0044] (2) Putting 5l. of seed particle liquid prepared by the seed particle growth process above (1) into a reaction container with churning equipment, and agitating it by 20rpm, methyl trimetoxysilane 500g was added slowly and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in the upper layer. After agitating until the upper layer disappears completely at 30 degrees C, 20ml of aqueous ammonia was added 20% of the weight, and the reaction was terminated. Thus, when the particle size of the obtained particle was measured, valve flow coefficient value was 1.8% in 9.10 micrometers of mean particle diameters. In addition, the particle size which substituted and computed the seed particle diameter and the reaction condition to the aforementioned relational expression (II) is 9.05 micrometers, and was carrying out simultaneously coincidence with the experimental value.

[0045] Putting in 250ml of aqueous ammonia solutions adjusted to pH 11.8, and agitating this by about 60 rpm with magnetic churning equipment, methyl trimetoxysilane 25g was slowly added to the plastic envelope of 300ml of example of comparison 1(1) seed particle liquid manufacture processes, and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in it at the upper layer. Subsequently, this was agitated until the upper layer disappeared completely at 30 degrees C, and the seed particle was made to generate. Under the present circumstances, pH of reaction mixture was 10.6. In order to measure the particle size of this seed particle, after having taken reaction mixture a little, adding aqueous ammonia 25% of the weight and riping, when particle-size measurement was performed by the Coulter counter, valve flow coefficient value was 2.3% in 2.0 micrometers of mean particle diameters. Seed particle liquid was prepared by diluting the above-mentioned reaction mixture so that it may become one 20 times the dilution scale factor of this with pure water. pH in this case was 10.4.

[0046] (2) Putting 5l. of seed particle liquid prepared by the seed particle growth process above (1) into a reaction container with churning equipment, and agitating it by 20rpm, methyl trimetoxysilane 500g was added slowly and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in the upper layer. After agitating until the upper layer disappears completely at 30 degrees C, 20ml of aqueous ammonia was added 25% of the weight, and the reaction was terminated. Thus, when the particle size of the obtained particle was measured, two kinds of particles of 1.9% of valve flow coefficient values were generating by 3.1 micrometers of mean particle diameters by 2.0% of valve flow coefficient values, and 5.0 micrometers of mean particle diameters. In addition, the particle size which substituted and computed the seed particle diameter and the reaction condition to the aforementioned relational expression (II) is 5.6 micrometers, and the experimental value and the big difference were found.

[0047] Putting in 250ml of aqueous ammonia solutions adjusted to pH 9.6, and agitating this by about 60 rpm with magnetic churning equipment, methyl trimetoxysilane 25g was slowly added to the plastic envelope of 300ml of example of comparison 2(1) seed particle liquid manufacture processes, and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in it at the upper layer. Subsequently, this was agitated until the upper layer disappeared completely at 30 degrees C, and the seed particle was made to generate. Under the present circumstances, pH of reaction mixture was 8.4. In order to measure the particle size of this seed particle, after having taken reaction mixture a little, adding aqueous ammonia 25% of the weight and riping, when particle-size measurement was performed by the Coulter counter, valve flow coefficient value was 3.1% in 2.7 micrometers of mean particle diameters. Seed particle liquid was prepared by diluting the above-mentioned reaction mixture so that it may become one 20 times the dilution scale factor of this with pure water. pH in this case was 8.2.

[0048] (2) Putting 5l. of seed particle liquid prepared by the seed particle growth process above (1) into a reaction container with churning equipment, and agitating it by 20rpm, methyl trimetoxysilane 500g was added slowly and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in the upper layer. After agitating until the upper layer disappears completely at 30 degrees C, 20ml of aqueous ammonia was added 25% of the weight, and the reaction was terminated. Thus, when the particle size of the obtained particle was measured, by 7.4 micrometers of mean particle diameters, valve flow coefficient value was 4.1%, coalescence-ization of a seed particle and the particle under growth took place into the reaction, and the large particle of a particle size distribution was obtained.

[0049] Putting in 250ml of aqueous ammonia solutions adjusted to pH 10.6 containing polyoxyethylene-alkyl-ether system [Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, tradename noy gene EA-137, and Surfactant HLB] 13 0.00005 % of the weight, and agitating this by about 60 rpm with magnetic churning equipment, methyl trimetoxysilane 25g was slowly added to the plastic envelope of 300ml of calculation of the example 2(1) constant C, and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in it at the upper layer. Subsequently, after agitating this until the upper layer disappears completely at 30 degrees C, aqueous ammonia was added 25% of the weight, and the reaction was terminated.

[0050] The result which the concentration of noy gene EA-137 was changed and performed the above-mentioned operation is shown below.

[0051]

concentration (% of the weight) of noy gene EA-137 0.00005 0.0001 0.00015 0.0002 Mean particle diameter (micrometer) of a generation particle 2.70 2.17 1.88 1.69 -- it was C = 0.099 when it asked for the constant C from this result from the relational expression (IV) of the concentration of a surfactant, and the mean particle diameter of a generation particle

[0052] (2) Putting in 250ml of aqueous ammonia solutions adjusted to pH 10.6 containing polyoxyethylene-alkyl-ether system surfactant [Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make and tradename: noy gene EA-137] 0.0001 % of the weight, and agitating this by about 60 rpm with magnetic churning equipment, methyl trimetoxysilane 25g was slowly added to the plastic envelope of 300ml of seed particle liquid manufacture processes, and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in it at the upper layer. Subsequently, this was agitated until the upper layer disappeared completely at 30 degrees C, and the seed particle was made to generate. Under the present circumstances, pH of reaction mixture was 9.4. Seed particle liquid was prepared by diluting the above-mentioned reaction mixture so that it may become one 20 times the dilution scale factor of this

with pure water, pH in this case was 9.2

[0053] (3) Putting 5l. of seed particle liquid prepared by the seed particle growth process above (2) into a reaction container with churning equipment, and agitating it by 20rpm, methyl trimetoxysilane 500g was added slowly and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in the upper layer. After agitating until the upper layer disappears completely at 30 degrees C, 20ml of aqueous ammonia was added 25% of the weight, and the reaction was terminated. Thus, when the particle size of the obtained particle was measured, valve flow coefficient value was 1.8% in 4.85 micrometers of mean particle diameters, in addition, the particle size which substituted and computed $C = 0.099$ and the reaction condition for which it asked previously to the aforementioned relational expression (III) -- 4.80 micrometers -- it is -- about [an experimental value and] -- I was doing one

[0054] In the seed particle liquid manufacture process in example 3 example 2, the dilution scale factor was changed 40 times from 20 times, and it carried out like the example 2 except having set pH of the seed particle liquid after adjustment to 9.0. Consequently, the particle whose valve flow coefficient value is 1.7% in 5.85 micrometers of mean particle diameters was obtained, in addition, the particle size which substituted and computed $C = 0.099$ and the reaction condition for which it asked previously to the aforementioned relational expression (III) -- 5.88 micrometers -- it is -- about [an experimental value and] -- I was doing one

[0055] Putting in 250ml of aqueous ammonia solutions adjusted to pH 10.6 containing polyoxyethylene-alkyl-ether system surfactant [Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make and tradename: noy gene EA-137] 0.00005 % of the weight, and agitating this by about 60 rpm with magnetic churning equipment, vinyltrimetoxysilane 25g was slowly added to the plastic envelope of 300ml of example 4(1) seed particle liquid manufacture processes, and the vinyltrimetoxysilane layer was made to form in it at the upper layer. Subsequently, this was agitated until the upper layer disappeared completely at 30 degrees C, and the seed particle was made to generate. Under the present circumstances, pH of reaction mixture was 9.4. In order to measure the particle size of this seed particle, after having taken reaction mixture a little, adding aqueous ammonia 25% of the weight and riping, when particle-size measurement was performed by the Coulter counter, valve flow coefficient value was 2.0% in 1.48 micrometers of mean particle diameters. Seed particle liquid was prepared by diluting the above-mentioned reaction mixture so that it may become one 20 times the dilution scale factor of this with pure water, pH in this case was 9.2.

[0056] (2) Putting 5l. of seed particle liquid prepared by the seed particle growth process above (1) into a reaction container with churning equipment, and agitating it by 20rpm, vinyltrimetoxysilane 500g was added slowly and the vinyltrimetoxysilane layer was made to form in the upper layer. After agitating until the upper layer disappears completely at 30 degrees C, 20ml of aqueous ammonia was added 25% of the weight, and the reaction was terminated. Thus, when the particle size of the obtained particle was measured, valve flow coefficient value was 1.8% in 4.07 micrometers of mean particle diameters. In addition, the particle size which substituted and computed the seed particle diameter and the reaction condition to the aforementioned relational expression (II) is 4.06 micrometers, and was carrying out simultaneously coincidence with the experimental value.

[0057] Putting in 250ml of aqueous ammonia solutions adjusted to pH 10.9, and agitating this by about 60 rpm with magnetic churning equipment, methyl trimetoxysilane 25g was slowly added to the plastic envelope of 300ml of manufacture processes of an example 5(1) seed particle, and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in it at the upper layer. Subsequently, this was agitated until the upper layer disappeared completely at 30 degrees C, and the seed particle was made to generate. Under the present circumstances, pH of reaction mixture was 9.7. In order to measure the particle size of this seed particle, after having taken reaction mixture a little, adding aqueous ammonia 25% of the weight and riping, when particle-size measurement was performed by the Coulter counter, valve flow coefficient value was 2.0% in 2.43 micrometers of mean particle diameters.

[0058] (2) The seed particle liquid obtained by the seed particle growth process above (1) was diluted so that it might become one 5 times the dilution scale factor of this with pure water, pH in this case was 9.6. Among these, agitating 250ml by about 60 rpm with magnetic churning equipment, methyl trimetoxysilane 25g was added slowly and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in the upper layer. This was agitated until the upper layer disappeared completely at 30 degrees C, and it considered as the 2nd seed liquid, pH of this 2nd seed liquid was 9.5. In order to measure the particle size of this 2nd seed particle, after having taken reaction mixture a little, adding aqueous ammonia 25% of the weight and riping, when particle-size measurement was performed by the Coulter counter, valve flow coefficient value was 1.9% in 4.36 micrometers of mean particle diameters. Moreover, the particle diameter which substituted and computed the seed particle diameter and the reaction condition to the aforementioned relational expression (II) is 4.42 micrometers, and carried out simultaneously coincidence with the experimental value.

[0059] Next, the above-mentioned 2nd seed particle liquid was diluted so that it might become one 10 times the dilution scale factor of this with pure water, pH in this case was 9.3. Among these, agitating 250ml by about 60 rpm with magnetic churning equipment, methyl trimetoxysilane 25g was added slowly and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in the upper layer. After having agitated this until the upper layer disappeared completely at 30 degrees C, adding aqueous ammonia 25% of the weight and riping, when particle-size measurement was performed by the Coulter counter, valve flow coefficient value was 1.7% in 9.71 micrometers of mean particle diameters. Moreover, the particle diameter which substituted and computed the 2nd seed particle diameter and the reaction condition to the aforementioned relational expression (II) is 9.82 micrometers, and was carrying out simultaneously coincidence with the experimental value.

[0060] Baking processing was carried out under the condition which shows the polyorganosiloxane particle obtained in the six to example 10 examples 1-5 in Table 1, and the baking polyorganosiloxane particle was obtained.

[0061]

[Table 1]

表 1

実施例 No	焼成前粒子 の製造例	焼成前 粒径 (μm)	焼成前 CV 値 (%)	焼成条件	焼成後 粒径 (μm)	焼成後破壊強度 (kgf/cm^2)
実施例 6	実施例 1	9.10	1.8	N_2 中、690°C、2 時間 40 分	8.62	6.7
				N_2 中、690°C、1 時間 45 分	8.70	5.9
実施例 7	実施例 2	4.86	1.5	N_2 中、690°C、2 時間 40 分	4.6	7.3
				N_2 中、670°C、2 時間 40 分	4.7	5.5
実施例 8	実施例 3	5.85	1.7	N_2 中、660°C、6 時間	5.6	6.2
実施例 9	実施例 4	4.07	1.8	N_2 中、460°C、2 時間	4.02	14.3
実施例 10	実施例 5	9.71	1.7	N_2 中、660°C、6 時間	9.35	5.4

[0062] The polyorganosiloxane particle obtained after baking has a disruptive strength as shown in Table 1, and became clear [that it is suitable especially as a spacer for liquid crystal displays].

[0063]

[Effect of the Invention] According to the method of this invention, it is a comparatively big particle size (about 4-10 micrometers), and the polyorganosiloxane particle of mono dispersion [particle size distribution] can be efficiently manufactured so that the thing of a desired particle size may be obtained. The polyorganosiloxane particle obtained by the method of this invention is suitable as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17074

(P2000-17074A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 8 G 77/06

C 0 8 G 77/06

4 J 0 0 2

// C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-268084

(71) 出願人 000120010

(22) 出願日 平成10年9月22日 (1998.9.22)

宇部日東化成株式会社

東京都中央区東日本橋1丁目1番7号

(31) 優先権主張番号 特願平10-118274

(72) 発明者 小池 匡

岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部

(32) 優先日 平成10年4月28日 (1998.4.28)

日東化成株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 岡本 直樹

岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部

日東化成株式会社内

(74) 代理人 100080850

弁理士 中村 静男

最終頁に続く

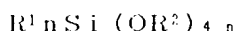
(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特に液晶表示装置用スペーサとして好適な、比較的大きな粒径 (4~10 μ m 程度) を有し、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン微粒子を、所望の粒径のものが得られるように、効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 非加水分解性基をもつアルコキシシランを、初期 pH 9.7~11.7 にて pH が 0.7~1.5 低下するまで加水分解反応を行い、反応終了時の pH が 8.2~11.0 の範囲でシード粒子を生成後、希釈してシード粒子液を調製したのち、これに上記アルコキシシランを添加してシード粒子を成長させる操作を 1 回以上行い、ポリオルガノシロキサン微粒子を製造する。

【特許請求の範囲】



(式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数1~20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基、 R^2 は炭素数1~6のアルキル基、 n は1~3の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 はたがいに同一であっても異なってもよく、 OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。)で表されるケイ素化合物を加水分解、縮合させ、ポリオルガノシロキサン微粒子を製造するに当たり、

(A)反応開始時の反応液のpHを9.7~11.7に調整し、該pHが0.7~1.5低下するように、ケイ素化合物量を設定して加えて加水分解反応を行い、反応※

$$R = r \{ K (M/m) + 1 \}^{1/3}$$

[ただし、 r はシード粒子径(μm)、 K はシード粒子の希釈倍率、 M 及び m は、それぞれ(B)工程及び(A)工程で使用されるケイ素化合物の濃度(重量%)である。]に従って制御する請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】(A)工程において、シード粒子を生成させる際に、ノニオン性界面活性剤を添加する請求項★

$$R = C \{ \{ K (M/m) + 1 \} / x \}^{1/3} \quad \dots (II)$$

[ただし、 x はシード粒子生成時のノニオン性界面活性剤濃度(重量%)、 C はシード粒子生成時の反応条件によって決定される定数であり、 K 、 M および m は関係式(II)で定義したとおりである。]に従って制御する請求項4または5に記載の方法。

【請求項7】一般式(1)で表されるケイ素化合物がメチルトリメトキシシランおよび/またはビニルトリメトキシシランである請求項1ないし6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】加水分解、縮合後に得られた粒子について焼成処理を行う請求項1~7のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法の改良に関し、さらに詳しくは、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な粒径(4~10 μm 程度)で、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン微粒子を、所望の粒径のものが得られるように効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、粒径分布が単分散状のシリカ粒子(以下、単に単分散シリカ粒子ということがある)は、各種充填材やセラミックス原料などとして有用である(公50

* * 【請求項1】 一般式(1)

$$\dots (1)$$

※終了時のpHが8.2~11.0の範囲でシード粒子を生成させたのち、この反応液を希釈してシード粒子液となすシード粒子液調製工程、及び

(B)この(A)工程で得られたシード粒子液に、上記一般式(1)で表されるケイ素化合物を添加してシード粒子を成長させる操作を1回以上行うシード粒子成長工程、を施すことを特徴とするポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法。

【請求項2】(B)工程におけるシード粒子の成長反応を、pH8.0~10.8の範囲に調整したのち、開始する請求項1に記載の方法。

【請求項3】成長後の最終粒子径 $R(\mu m)$ を、関係式(II)

$$\dots (II)$$

★1、2または3に記載の方法。

【請求項5】ノニオン性界面活性剤がHLB値(親水性親油性バランス値)8~20のものである請求項4に記載の方法。

【請求項6】成長後の最終粒子径 $R(\mu m)$ を、関係式(III)

$$\dots (III)$$

☆とが知られているが、特に最近では、液晶表示装置のスペーサとしての用途が目され、使用され始めている。

【0003】液晶表示装置のスペーサには、従来ガラスファイバーチップあるいは合成樹脂の微粒子が用いられてきた。しかしながらガラスファイバーチップはファイバー径精度には優れているものの、その長さにはばらつきが大きく、余りに長いものは目視され画質を低下するおそれがあり、またその端部が鋭利であるため、基板上に成形された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいは電気素子などを傷つけてしまうおそれがある。また、合成樹脂の微粒子は粒径精度が劣るため、液晶表示装置用スペーサとして要求される性能を満たし得ないことがある。したがって、より高度のギャップ精度を要求される場合には、粒径精度が良く、かつ球形で、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子を傷つけるおそれのないものが要求される。

【0004】これらの要求を満たすものとして、シリコンアルコキシドを加水分解・重縮合することによって得られたシリカ粒子が提案されている。このシリカ粒子は、

(1)純度が高く、溶出成分による液晶への影響が少ない

(2)粒径精度が良く、下式

$$CV(\%) = \{ \text{微粒子径の標準偏差}(\mu m) / \text{平均} \}$$

粒子径(μm) $\times 100$

で得られるCV値(変動係数)を10%以下とすることができる

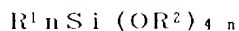
(3)ほとんど完全な真球にすることができるため、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子などを傷つけるおそれがない

などの利点を有している。

【0005】シリコンアルコキシドの加水分解・重縮合により得られたシリカ粒子は上記のような利点を有するため、これまで数多くの製造方法が提案されている。例えば、球状ポリメチルシルセスキオキサンの製造方法として、メチルトリアルコキシシランやその部分加水分解縮合物と、アンモニアやアミンを含む水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを、実質上混合することなく、2層状態を保持しながら反応させる方法が提案されている(特公平4-70335号公報)。

【0006】しかしながら、この方法においては、生成するポリメチルシルセスキオキサン粒子の粒径は、仕込み時の下層中のアンモニアやアミンの濃度によって制御されるが、核粒子の生成が不確定なため、発生粒子核数にバラツキが生じやすく、同一反応条件で反応を行っても、最終的に得られる粒子の径が目的とする粒径にならないという問題がある。例えば、平均粒径が $5\mu\text{m}$ の粒子を得る目的で、同一条件で10回製造を行った場合、目的の粒径に対して40%程度(約 $\pm 2.0\mu\text{m}$)のバラツキが生じる。このように、所望の粒径が得られないと、厳密にその粒径精度が要求される液晶表示装置用スベサなどには使用しにくいという問題が生じる。

【0007】そこで、本発明者らは、粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン微粒子を、所望の粒径のものが得られるように、効率よく製造する方法について研究を重ね、先に、ノニオン性界面活性剤の存在下に、非加*



(式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数1~20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基、 R^2 は炭素数1~6のアルキル基、 n は1~3の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 はたがいに同一であっても異なってもよく、 OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。)で表されるケイ素化合物を加水分解・縮合させ、ポリオルガノシロキサン微粒子を製造するに当たり、(A)反応開始時の反応液のpHを9.7~11.7に調整し、該pHが0.7~1.5低下するように、ケイ素化合物量を設定す

$$\text{R} = \text{r} \{ \text{K} (\text{M} - \text{m}) + 1 \}^{1/3}$$

[ただし、 r はシード粒子径(μm)、 K はシード粒子の希釈倍率、 M 及び m はそれぞれ(B)工程及び

*加水分解性基をもつアルコキシシランを加水分解・縮合させる方法を見出し、特許を出願した(特願平9-234859号)。

【0008】この方法によれば、ポリオルガノシロキサン微粒子の製造を繰り返した行った場合、目的の粒径に対するバラツキが10%以下であって、前記の特公平4-70335号公報記載の方法に比べて、粒径制御の精度が大幅に向上しており、好ましい方法である。ところで、最近においては、液晶表示装置用スベサ用途として好適な粒径($4\sim 10\mu\text{m}$ 程度)のポリオルガノシロキサン微粒子を粒径精度良く得ることが求められている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、特に液晶表示装置用スベサとして好適な粒径($4\sim 10\mu\text{m}$ 程度)を有し、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン微粒子を、所望の粒径のものが得られるように、効率よく製造する方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、非加水分解性基と加水分解性のアルコキシル基がケイ素原子に結合したケイ素化合物を、アンモニアやアミンの水溶液中で加水分解・縮合させる際に、加水分解反応を特定の初期pHにて、かつpHの低下度がある値になるまで行いシード粒子を生成させたのち、これを希釈し、次いでこの希釈液に上記ケイ素化合物を添加してシード粒子の成長を行う操作を1回以上行うことにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、一般式(1)

$$\dots (1)$$

※して加えて加水分解反応を行い、反応終了時のpHが8.2~11.0の範囲でシード粒子を生成させたのち、この反応液を希釈してシード粒子液となすシード粒子液調製工程、及び(B)この(A)工程で得られたシード粒子液に、上記一般式(1)で表されるケイ素化合物を添加してシード粒子を成長させる操作を1回以上行うシード粒子成長工程、を施すことを特徴とするポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法を提供するものである。

【0012】また、本発明を実施するための好ましい態様は、上記製造方法において、成長後の最終粒子径 R (μm)を、関係式(11)

$$\dots (11)$$

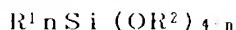
★(A)工程で使用されるケイ素化合物の濃度(重量%)である、]に従って制御することである。

【0013】特に好ましい態様は、(A)工程において、シード粒子を生成させる際に、HLB値が好ましく*

$$R-C[\{K(M/m)+1\}/x]^{1/3} \quad \dots (II)$$

〔ただし、xはシード粒子生成時のノニオン性界面活性剤濃度(重量%)、Cはシード粒子生成時の反応条件によって決定される定数であり、K、Mおよびmは関係式(II)で定義したとおりである。〕に従って制御することである。

【0014】また本発明を実施するための、他の好まし*



で表されるケイ素化合物が用いられる。

【0016】上記一般式(I)において、R¹は炭素数1~20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を示す。ここで、炭素数1~20のアルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基としては、上記置換基を有する炭素数1~10のアルキル基が好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。この置換基を有するアルキル基の例としては、γ-アクリロイルオキシプロピル基、γ-メタクリロイルオキシプロピル基、γ-グリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数2~20のアルケニル基としては、炭素数2~10のアルケニル基が好ましく、また、このアルケニル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などが挙げられる。炭素数6~20のアリール基としては、炭素数6~10のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。炭素数7~20のアラルキル基としては、炭素数7~10のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

【0017】一方、R²は炭素数1~6のアルキル基であって、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。nは1~3の整数であり、R¹が複数あ

*は8~20のノニオン性界面活性剤を添加し、かつ成長後の最終粒子径R(μm)を、関係式(III)

$$\dots (III)$$

※い態様は、加水分解、縮合後に得られた粒子について焼成処理を行うことである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の方法においては、原料として、一般式(I)

$$\dots (I)$$

★る場合、各R¹はたがいに同一であってもよいし、異なってもよく、またOR²が複数ある場合、各OR²はたがいに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0018】前記一般式(I)で表されるケイ素化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシランなどが挙げられる。これらの中で、特にメチルトリメトキシシランおよびビニルトリメトキシシランが好適である。本発明においては、原料として、前記一般式(I)で表されるケイ素化合物を1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0019】本発明の方法は、(A)シード粒子液調製工程と(B)シード粒子成長工程から構成されている。

【0020】(A)シード粒子液調製工程

この(A)工程においては、反応開始時の反応液のpHを9.7~11.7に調整し、pHが0.7~1.5低下するように、前記一般式(I)で表されるケイ素化合物量を設定して加水分解反応を行い、反応終了後のpHが8.2~11.0の範囲でシード粒子を生成させる。これにより、生成したシード粒子の縮合度が、自動的に所望の好ましい範囲となる。次工程「(B)工程」におけるシード粒子の成長反応は、シード粒子が原料の加水分解縮合物の吸収を伴って進行するため、シード粒子の縮合度が高すぎると原料の加水分解縮合物の吸収が起こりにくくなり、この加水分解縮合物の反応系内への析出が起き、シード粒子以外の粒子発生の原因となる。さらに、縮合度が高まると、粒子表面の疎水化が進み、粒子の分散不良の原因となる。また、縮合度が低すぎる場合は、シード粒子の成長中に、粒子同士の合一化が起こり、粒度分布が悪くなる。次に、このようにしてシード粒子を生成させたのち、この反応液を、希釈倍率が2~

200倍程度になるように水性媒体で希釈して、シード粒子液を調製する。この時、新たに触媒成分を加えないで希釈した方が次に示す成長反応において新たな核粒子を発生させない上で好ましい。なお、上記pHは、いずれも30℃における値である。

【0021】この工程において、前記一般式(1)で表されるケイ素化合物を加水分解して、シード粒子を生成させるには、通常アンモニアおよび/またはアミン水性溶液の存在下に、該ケイ素化合物を加水分解、縮合させる方法が用いられる。この際用いられるアンモニアやアミンは、該ケイ素化合物の加水分解・縮合反応の触媒である。ここで、アミンとしては、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどを好ましく挙げることができる。このアンモニアやアミンは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、毒性が少なく、除去が容易で、かつ安価なことから、アンモニアが好適である。

【0022】また、アンモニアおよび/またはアミン水性溶液としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合溶剤にアンモニアおよび/またはアミンを溶解した溶液が挙げられる。ここで、水混和性有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトンなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で水と混合してもよいし、2種以上を組み合わせ水と混合してもよい。

【0023】本発明においては、このアンモニアやアミンの使用量は、反応開始時の水層のpH(初期pH)が9.7~11.7、好ましくは9.7~11.2の範囲になるように選定される。初期pHが上記範囲を逸脱すると本発明の目的が十分に達せられない。この(A)工程における反応形式としては特に制限はなく、混合均一系反応および2層系反応のいずれも用いることができるが、CV値の小さい粒径精度の優れた粒子を得る上においては、2層系の方が有利である。

【0024】上記混合均一系反応においては、前記一般式(1)で表されるケイ素化合物と、アンモニアおよび/またはアミン含有水性溶液とを混合し、攪拌しながら、混合均一系にて、初期pH9.7~11.7、好ま*

$$r = C \cdot x^{1/3}$$

によって制御することが可能となる。ここでxは該水性溶液中のノニオン性界面活性剤の濃度(重量%)である。また、Cは定数であって、用いるノニオン性界面活性剤の種類(例えば、HLB値など)および反応条件(例えば、該水性溶液中のアンモニアおよび/またはアミンの濃度やpHなど)によって決定される。

【0030】このCは、予備実験により、予め求めておき、実際のシード粒子の製造において、前記関係式(IV)に基づき、所望のシード粒子の粒径とC値から、xの値(水性溶液中のノニオン性界面活性剤濃度)を決定す50

*しくは9.7~11.2で、かつpHが0.7~1.5低下するまで加水分解反応させ、反応終了時のpHが8.2~11.0の範囲でシード粒子を生成させる。この際の反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などに左右されるが、一般的には0~50℃の範囲で選ばれる。

【0025】一方、2層系反応においては、原料のケイ素化合物として、前記一般式(1)で表される単独物もしくは混合物の比重(23℃)が1以下であるものが用いられる。まず、このケイ素化合物を、アンモニアおよび/またはアミン含有水性溶液と実質上混合させることなく、2層状態を保持しながら、初期pH9.7~11.7、好ましくは9.7~11.2で、かつpHが0.7~1.5低下するまで界面で加水分解反応させる。

【0026】この反応においては、ケイ素化合物とアンモニアやアミン溶液層とが、実質上混合することなく、2層状態を保持するように穏やかに攪拌することが必要である。これにより、上層のケイ素化合物が加水分解され、反応終了時のpHが8.2~11.0の範囲でシード粒子が生成する。この際の反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などに左右されるが、一般的には0~50℃の範囲で選ばれる。

【0027】このようにして、混合均一系または2層系の反応により、シード粒子を生成させたのち、反応液を希釈倍率が、好ましくは2~200倍、より好ましくは5~100倍になるように水性媒体で希釈して、シード粒子液を調製する。この際、希釈に使用する水性媒体としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合溶剤が用いられるが、前記加水分解反応において、反応媒体として用いたものと同じものを用いるのが好ましい。

【0028】本発明においては、この(A)工程において、前記一般式(1)で表されるケイ素化合物を加水分解、縮合させて、シード粒子を生成させる際に、ノニオン性界面活性剤を含有するアンモニアおよび/またはアミン水性溶液の存在下に、加水分解、縮合させるのが好ましい。

【0029】このようにノニオン性界面活性剤を含有させることにより、シード粒子の粒径r(μm)を、関係式(IV)

$$\dots (IV)$$

※すればよい。このxとしては、ノニオン性界面活性剤の種類にもよるが、一般的には $10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ 重量%の範囲で選ばれる。この界面活性剤濃度が上記範囲を逸脱すると本発明の効果が十分に発揮されないおそれがある。

【0031】本発明においては、該ノニオン性界面活性剤として、HLB値が8~20の範囲にあるものが好ましく用いられる。このHLBは、親水性と親油性のバランスを表す指標であり、その値が小さいほど、親油性が高い。HLB値が上記範囲を逸脱するものでは、本発明

の効果が十分に発揮されないおそれがある。本発明の効果をよりよく発揮させるには、HLB値が10～17の範囲にあるものが特に好ましい。

【0032】該ノニオン性界面活性剤としては、HLB値が上記の範囲にあるものであればよく、特に制限されず、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型ノニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油および硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエステル型ノニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミンオキシドなどの含窒素型ノニオン性界面活性剤などが挙げられるが、これらの中でエーテル型が好ましく、特にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルが好適である。これらのノニオン性界面活性剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0033】(B) シード粒子成長工程

この(B)工程は、上記(A)工程で得られたシード粒子液に、前記一般式(1)で表されるケイ素化合物を添加して、シード粒子を成長させる操作を1回以上行う工程である。この工程における反応形式としては特に制限*

$$R = r [K (M/m) + 1]^{1/3}$$

[ただし、rはシード粒子径(μm)、Kはシード粒子の希釈倍率、M及びmは、それぞれ(B)工程及び

(A)工程で使用されるケイ素化合物の濃度(重量%)である。]に従って制御することができるので、所望の粒径を有するポリオルガノシロキサン粒子を、極めて容易に製造することができる。すなわち、(A)工程で得られたシード粒子液におけるシード粒子の粒径及びシード粒子の希釈倍率、並びに(A)工程及び(B)工程で使用されるケイ素化合物の濃度によって、成長後の粒子*

$$R = C [K (M/m) + 1] \times 1^{1/3} \quad \dots (III)$$

[ただし、Cはシード粒子生成時の反応条件によって決定される定数であり、K、M、mおよび×は前記で定義したとおりである。]に従って制御することができ、有利である。すなわち、定数Cを前記したように予備実験により求めれば、(A)工程で得られたシード粒子の粒径をわざわざ測定しなくても、成長後のポリオ★50

*はなく、前記(A)工程と同様に混合均一系反応および2層系反応のいずれも用いることができる。混合均一系反応においては、上記(A)工程で得られたシード粒子液に、一般式(1)で表されるケイ素化合物を添加し、攪拌しながら、混合均一系で反応させ、シード粒子を成長させる。この際の反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などに左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。反応の停止は、反応系にアンモニアおよび/またはアミンを添加することにより行うことができる。

【0034】このアンモニアやアミンの適正な添加時期は、原料の種類、反応温度、pHなどによって左右されるので、予め予備実験において、原料の種類、反応温度、pHなどと適正な添加時期との関係を調べておき、これを利用して、適正な時期にアンモニアやアミンを添加するのが望ましい。一方、2層系反応においては、原料のケイ素化合物として、(A)工程の2層系反応と同様に、前記一般式(1)で表される単独物もしくは混合物の比重(23℃)が1以下であるものが用いられる。

【0035】この2層系反応では、ケイ素化合物とシード粒子液とが、実質上混合することなく、2層状態を保持するように穏やかに攪拌することが必要である。これにより、上層のケイ素化合物が加水分解されて下層に移行し、そこでシード粒子が成長する。この際の反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などに左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。この2層系反応においては、上層が消失したのち、反応系にアンモニアおよび/またはアミンを添加し、反応を停止させるのが有利である。

【0036】このような本発明の方法における2層系反応においては、成長後の最終的に得られるポリオルガノシロキサン粒子の粒径R(μm)を、関係式(II)

$$\dots (II)$$

※径が決定される。

【0037】特に、(A)工程におけるシード粒子の生成において、ノニオン性界面活性剤を用いた場合、シード粒子の粒径は、前記したように、関係式(IV)に従って、ノニオン性界面活性剤の濃度×(重量%)によって決まる。したがって、成長後の最終的に得られるポリオルガノシロキサン粒子の粒径R(μm)は、関係式(II)

$$\dots (III)$$

★ルガノシロキサン粒子の粒径を制御することができる。

【0038】なお、上記(A)工程におけるpHの範囲は30℃におけるものであるが、アンモニアなどの電離度の小さい触媒を使用する場合は、温度により、公知のことではあるが、同一の触媒濃度でもpHが変化し、この(B)工程における成長反応に適したpHの範囲もそ

11

の変化に応じて変化するので、反応温度による最適なpHに調整することが好ましい。30℃においてはpH 8.0~10.8が好ましい。

【0039】本発明においては、(B)工程終了後、常法に従い生成した粒子を十分に洗浄したのち、必要ならば分級処理を行い、極大粒子または極小粒子を取り除き、乾燥処理を行う。分級処理方法としては特に制限はないが、粒径により沈降速度が異なるのを利用して分級を行う湿式分級法が好ましい。乾燥処理は、通常100~200℃の範囲の温度で行われる。本発明において、この乾燥処理において、粒子の凝集が実質上生じることはない。

【0040】ポリオルガノシロキサン微粒子は、液晶装置用スペースとして必要な圧縮強度を得るために、必要に応じ、焼成処理してもよい。この焼成処理は、窒素などの不活性雰囲気または真空中において、200~1000℃、特に300~800℃の範囲の温度で行うのが好ましい。この温度が200℃未満では十分な圧縮強度が得られない場合があるし、1000℃を超えると粒子が硬くなりすぎる場合があり、好ましくない。焼成温度の選定は、粒子を構成する有機基の種類に依存しており、熱分解しやすい有機基を有する場合、上記焼成温度範囲において比較的低い温度で処理するのが望ましく、反対に熱分解しにくい有機基を有する場合には上記焼成温度範囲内で高温で処理するのが好ましい。いずれにしても、必要となる破壊強度や弾性率に応じて最適な条件を選定すればよい。また、焼成装置については特に制限はなく、電気炉やレーザーキルンなどを用いることができるが、粒子の攪拌が可能なレーザーキルン中で焼成するのが有利である。

【0041】このような本発明の方法で得られたポリオルガノシロキサン微粒子は、平均粒径が、通常3~15μm、好ましくは4~10μmであり、また、粒度分布の変動係数(CV値)が、通常2.5%以下であって、真球状の単分散粒子である。なお、変動係数(CV値)は下式により求められる。

$$CV値(\%) = (\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$$

【0042】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例、比較例のpHは、30℃における値である。

【0043】実施例1

(1) シード粒子液調製工程

300ミリリットルのプラスチック容器に、pH10.9に調整したアンモニア水溶液250ミリリットルを入れ、これを磁気攪拌装置で約60rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン25gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。次いで、これを30℃にて上層が完全に消失するまで攪

12

拌してシード粒子を生成させた。この際、反応液のpHは9.7であった。このシード粒子の粒径を測定するために、反応液を少量採り、25重量%アンモニア水を添加して熟成したのち、コールターカウンターで粒径測定を行ったところ、平均粒径2.43μmで、CV値は2.0%であった。上記反応液を純水で希釈倍率20倍になるように希釈することにより、シード粒子液を調製した。この際のpHは9.5であった。

【0044】(2) シード粒子成長工程

上記(1)で調製したシード粒子液5リットルを、攪拌装置付の反応容器に入れ、20rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン500gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。30℃で上層が完全に消失するまで攪拌したのち、20重量%アンモニア水20ミリリットルを加えて反応を終了させた。このようにして得られた粒子の粒径を測定したところ、平均粒径9.10μmで、CV値は1.8%であった。なお、前記関係式(11)に、シード粒子径及び反応条件を代入して算出した粒径は9.05μmであり、実験値とはほぼ一致していた。

【0045】比較例1

(1) シード粒子液調製工程

300ミリリットルのプラスチック容器に、pH11.8に調整したアンモニア水溶液250ミリリットルを入れ、これを磁気攪拌装置で約60rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン25gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。次いで、これを30℃にて上層が完全に消失するまで攪拌してシード粒子を生成させた。この際、反応液のpHは10.6であった。このシード粒子の粒径を測定するために、反応液を少量採り、25重量%アンモニア水を添加して熟成したのち、コールターカウンターで粒径測定を行ったところ、平均粒径2.0μmで、CV値は2.3%であった。上記反応液を純水で希釈倍率20倍になるように希釈することにより、シード粒子液を調製した。この際のpHは10.4であった。

【0046】(2) シード粒子成長工程

上記(1)で調製したシード粒子液5リットルを、攪拌装置付の反応容器に入れ、20rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン500gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。30℃で上層が完全に消失するまで攪拌したのち、25重量%アンモニア水20ミリリットルを加えて反応を終了させた。このようにして得られた粒子の粒径を測定したところ、平均粒径3.1μmで、CV値2.0%と、平均粒径5.0μmでCV値1.9%の2種類の粒子が生成していた。なお、前記関係式(11)に、シード粒子径及び反応条件を代入して算出した粒径は5.6μmであり、実験値と大きな違いがみられた。

【0047】比較例2

(1) シード粒子液調製工程

300ミリリットルのプラスチック容器に、pH9.6に調整したアンモニア水溶液250ミリリットルを入れ、これを磁気攪拌装置で約60rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン25gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。次いで、これを30℃にて上層が完全に消失するまで攪拌してシード粒子を生成させた。この際、反応液のpHは8.4であった。このシード粒子の粒径を測定するために、反応液を少量採り、25重量%アンモニア水を添加して熟成したのち、コールターカウンターで粒径測定を行ったところ、平均粒径2.7 μ mで、CV値は3.1%であった。上記反応液を純水で希釈倍率20倍になるように希釈することにより、シード粒子液を調製した。この際のpHは8.2であった。

【0048】(2) シード粒子成長工程

上記(1)で調製したシード粒子液5リットルを、攪拌装置付の反応容器に入れ、20rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン500gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。30℃で上層が完全に消失するまで攪拌したのち、25重量%

ノイゲンEA-137の濃度(重量%)
生成粒子の平均粒径(μ m)

この結果より、界面活性剤の濃度と生成粒子の平均粒径の関係式(IV)から、定数Cを求めると、 $C=0.099$ であった。

【0052】(2) シード粒子液調製工程

300ミリリットルのプラスチック容器に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤[第一工業製薬社製、商品名:ノイゲンEA-137]0.0001重量%を含有するpH10.6に調整したアンモニア水溶液250ミリリットルを入れ、これを磁気攪拌装置で約60rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン25gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。次いで、これを30℃にて上層が完全に消失するまで攪拌してシード粒子を生成させた。この際、反応液のpHは9.4であった。上記反応液を純水で希釈倍率20倍になるように希釈することにより、シード粒子液を調製した。この際のpHは9.2であった。

【0053】(3) シード粒子成長工程

上記(2)で調製したシード粒子液5リットルを、攪拌装置付の反応容器に入れ、20rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン500gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。30℃で上層が完全に消失するまで攪拌したのち、25重量%アンモニア水20ミリリットルを加えて反応を終了させた。このようにして得られた粒子の粒径を測定したところ、平均粒径4.85 μ mで、CV値は1.8%であった。なお、前記関係式(III)に先に求めた $C=0.099$

*%アンモニア水20ミリリットルを加えて反応を終了させた。このようにして得られた粒子の粒径を測定したところ、平均粒径7.4 μ mで、CV値は4.1%であり、反応中にシード粒子及び成長中の粒子の合一化が起こり、粒径分布の広い粒子が得られた。

【0049】実施例2

(1) 定数Cの算出

300ミリリットルのプラスチック容器に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤[第一工業製薬社製、商品名:ノイゲンEA-137、HLB13]0.00005重量%を含有するpH10.6に調整したアンモニア水溶液250ミリリットルを入れ、これを磁気攪拌装置で約60rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン25gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。次いで、これを30℃にて上層が完全に消失するまで攪拌したのち、25重量%アンモニア水を加えて反応を終了させた。

【0050】上記操作をノイゲンEA-137の濃度を变化させて行った結果を以下に示す。

【0051】

0.00005	0.0001	0.00015	0.0002
2.70	2.17	1.88	1.69

*0.99及び反応条件を代入して算出した粒径は4.80 μ mであり、実験値とほぼ一致していた。

【0054】実施例3

実施例2におけるシード粒子液調製工程において、希釈倍率を20倍から40倍に変更し、調整後のシード粒子液のpHを9.0にした以外は、実施例2と同様にして実施した。その結果、平均粒径5.85 μ mでCV値が1.7%の粒子が得られた。なお、前記関係式(III)に、先に求めた $C=0.099$ 及び反応条件を代入して算出した粒径は5.88 μ mであり、実験値とほぼ一致していた。

【0055】実施例4

(1) シード粒子液調製工程

300ミリリットルのプラスチック容器に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤[第一工業製薬社製、商品名:ノイゲンEA-137]0.00005重量%を含有するpH10.6に調整したアンモニア水溶液250ミリリットルを入れ、これを磁気攪拌装置で約60rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン25gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。次いで、これを30℃にて上層が完全に消失するまで攪拌してシード粒子を生成させた。この際、反応液のpHは9.4であった。このシード粒子の粒径を測定するために、反応液を少量採り、25重量%アンモニア水を添加して熟成したのち、コールターカウンターで粒径測定を行ったところ、平均粒径1.48 μ mでCV値は2.0%であった。上記反応液

を純水で希釈倍率20倍になるように希釈することにより、シード粒子液を調製した。この際のpHは9.2であった。

【0056】(2)シード粒子成長工程

上記(1)で調製したシード粒子液5リットルを、攪拌装置付の反応容器に入れ、20rpmで攪拌しながら、ビニルトリメトキシシラン500gをゆっくり添加し、上層にビニルトリメトキシシラン層を形成させた。30℃で上層が完全に消失するまで攪拌したのち、25重量%アンモニア水20ミリリットルを加えて反応を終了させた。このようにして得られた粒子の粒径を測定したところ、平均粒径4.07 μ mで、CV値は1.8%であった。なお、前記関係式(II)に、シード粒子径及び反応条件を代入して算出した粒径は4.06 μ mであり、実験値とほぼ一致していた。

【0057】実施例5

(1)シード粒子の調製工程

300ミリリットルのプラスチック容器に、pH10.9に調整したアンモニア水溶液250ミリリットルを入れ、これを磁気攪拌装置で約60rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン25gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。次いで、これを30℃にて上層が完全に消失するまで攪拌してシード粒子を生成させた。この際、反応液のpHは9.7であった。このシード粒子の粒径を測定するために、反応液を少量採り、25重量%アンモニア水を添加して熟成したのち、コールターカウンターで粒径測定を行ったところ、平均粒径2.43 μ mで、CV値は2.0%であった。

【0058】(2)シード粒子成長工程

上記(1)で得られたシード粒子液を純水で希釈倍率5倍になるように希釈した。この際のpHは9.6であつ*

*た。このうち、250ミリリットルを磁気攪拌装置で約60rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン25gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。これを30℃で上層が完全に消失するまで攪拌し、第2シード液とした。この第2シード液のpHは9.5であった。この第2シード粒子の粒径を測定するために、反応液を少量採り、25重量%アンモニア水を添加して熟成したのち、コールターカウンターで粒径測定を行ったところ、平均粒径4.36 μ mで、CV値は1.9%であった。また、前記関係式(II)に、シード粒子径および反応条件を代入して算出した粒子径は4.42 μ mであり、実験値とほぼ一致した。

【0059】次に、上記第2シード粒子液を純水で希釈倍率10倍になるように希釈した。この際のpHは9.3であった。このうち、250ミリリットルを磁気攪拌装置で約60rpmで攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン25gをゆっくり添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。これを30℃で上層が完全に消失するまで攪拌し、25重量%アンモニア水を添加して熟成したのち、コールターカウンターで粒径測定を行ったところ、平均粒径9.71 μ mで、CV値は1.7%であった。また、前記関係式(II)に、第2シード粒子径および反応条件を代入して算出した粒子径は9.82 μ mであり、実験値とほぼ一致していた。

【0060】実施例6～10

実施例1～5で得られたポリオルガノシロキサン微粒子を表1に示す条件下に焼成処理し、焼成ポリオルガノシロキサン微粒子を得た。

30 【0061】

【表1】

表1

実施例No	焼成前粒子の製造例	焼成前粒径(μ m)	焼成前CV値(%)	焼成条件	焼成後粒径(μ m)	焼成後破壊強度(kgf/mm ²)
実施例6	実施例1	9.10	1.8	N ₂ 中、690℃、2時間40分	8.62	67
				N ₂ 中、690℃、1時間45分	8.70	59
実施例7	実施例2	4.85	1.8	N ₂ 中、690℃、2時間40分	4.6	73
				N ₂ 中、670℃、2時間40分	4.7	55
実施例8	実施例3	5.85	1.7	N ₂ 中、660℃、6時間	5.6	62
実施例9	実施例4	4.07	1.8	N ₂ 中、400℃、2時間	4.02	143
実施例10	実施例5	9.71	1.7	N ₂ 中、660℃、6時間	9.35	54

【0062】焼成後に得られたポリオルガノシロキサン微粒子は、表1に示すような破壊強度を有し、液晶表示装置用スペーサとして特に好適であることが明らかとなった。

【0063】

【発明の効果】本発明の方法によれば、比較的大きな粒*

※径(4～10 μ m程度)で、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン微粒子を、所望の粒径のものが得られるように、効率よく製造することができる。本発明の方法で得られたポリオルガノシロキサン微粒子は、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 足立 龍彦

岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部

日東化成株式会社内

ドターム(参考) 4J002 CC042 CH022 CP031 EH046

FD312 FD316

4J035 BA01 BA11 BA12 CA112

CA132 CA141 EA01 EB02

LA08 LB20